

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63119490
PUBLICATION DATE : 24-05-88

APPLICATION DATE : 05-11-86
APPLICATION NUMBER : 61263052

APPLICANT : DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD;

INVENTOR : NAKAYAMA YUTAKA;

INT.CL. : C07F 9/54

TITLE : PRODUCTION OF QUATERNARY
PHOSPHONIUM COMPOUND

R₂

I

|

[R₁ - P - R₄] ⊕ Y ⊖

|

R₃

R₂

II

|

[R₁ - P - R₄] ⊕ A ⊖

|

R₃

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the titled compound useful for antiseptics, herbicides, plant growth-regulating agents, germicides, antistatic agents, resin modifying agents, etc., by reacting a specific quaternary phosphonium compound with a sulfonate compound in a specific solvent.

CONSTITUTION: (A) A quaternary phosphonium compound expressed by formula I [R₁-R₃ represent 1-22C alkyl, alkylaryl, 2-22C alkenyl, aryl, aralkyl, etc.; R₄ represents 1-22C alkyl benzyl, cyanoethyl, phenethyl, R₆O(MO)_mM- (R₆ represents 1-22C alkyl, alkenyl, etc.; M represents 1-4C alkylene or phenethyl; m is 1-100), etc.; Y represents halogen atom] is reacted with (B) a compound expressed by the formula R₇SO₃M [R₇ represents HOCH₂CH₂-, CH₂=CH-CH₂-, etc.; M represents alkali (earth) metal] in a solvent such as 1-6C alcohol, methyl ethyl ketone, dimethyl sulfoxide, DMF, dioxane, ethyl acetate, etc., to afford the aimed compound expressed by formula II (A⁺ represents R₇SO₃⁻).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-119490

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月24日

C 07 F 9/54

6917-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 第4 ホスホニウム化合物の製造方法

⑮ 特 願 昭61-263052

⑯ 出 願 昭61(1986)11月5日

⑰ 発 明 者 谷 内 隆 京都府京都市伏見区醍醐古道町12-6
⑱ 発 明 者 中 山 豊 京都府京都市北区上賀茂狭間町21
⑲ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

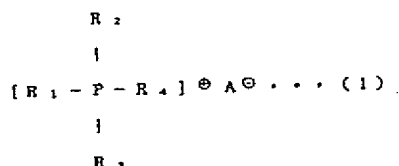
明 細 書

1. 発明の名称




第4 ホスホニウム化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

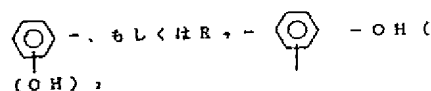
一般式、



【但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1~22のアルキル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルアリール基、炭素数2~22のアルケニル基、アリール基、アラール基、ヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、シクロヘキシル基、 $-CH_2CH_2CH_2OR_3$ (式中 R_3 は $-(BO) \alpha H$ 、但し式中 B は炭素

数1~4のアルキレン基、スチリル基、 α は1~50の整数または非整数)、 R_4 は炭素数1~22のアルキル基、ベンジル基、シアノエチル基、フェネチル基、アルリル基、 R_5O (M) mM (式中 R_5 は炭素数1~22のアルキル基、アルケニル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルアリール基、アリール基、 M は炭素数1~4のアルキレン基、フェネチル基、 m は1~100の整数または非整数、 AO は $R_7SO_3 \ominus$ (式中 R_7 は $HOCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $HOCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-$  $-$ 、 R_8- (式中 R_8 は炭素数1~22のアルキル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルベンゼン、 $HO-$  $-$ 、 $-$ 、炭素数1~2

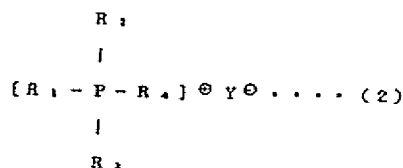
2のアルコキシ基、



式中R₁は炭素数1~13のアルキル基である]

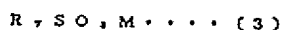
で示されるオキシアルキル化第4ホスホニウム化合物を製造するに際して、

一般式、

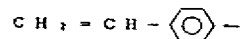
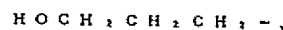
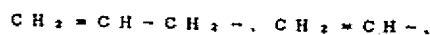


[但し、式中R₁、R₂、R₃、R₄は一般式(1)と同じ、YはCl、Br、I、Fから選択される]で示される第4ホスホニウム化合物と、

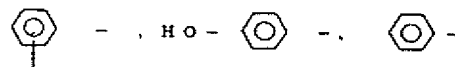
一般式、



[但し、式中R₁はHOCH₂CH₂-、



、R₂- (R₂は炭素数1~22のアルキル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルベンゼン、炭素数1~22のアルコキシ基)



(OH)-、

もしくは



3のアルキル基)、Mはアルカリ金属原子もしくはアルカリ土類金属原子である]

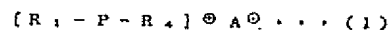
で示される化合物を、炭素数1~6の直鎖または分岐アルコール、メチルエチルケトン、ジメチルスルホオキシライド、ジメチルホルムアミド

、ジオキサン、酢酸エチル、およびシクロヘキサノールから選ばれた少なくとも1種以上の溶媒中で、一般式(1)で示される第4ホスホニウム化合物の少量の存在下、もしくは不存在下で反応を行なうことを特徴とする一般式(1)で示される第4ホスホニウム化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明




本発明は防霉剤、除草剤、植物成長制御剤、殺菌剤、帯電防止剤、樹脂改質剤等として使用される第4ホスホニウム化合物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、第4ホスホニウム基を含有することを特徴とするカチオン系化合物の製造方法に関するものである。即ち、本発明は、

一般式、

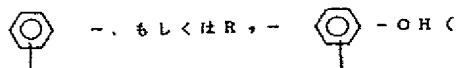


[但し、式中R₁、R₂、R₃は炭素数1~22のアルキル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルアリール基、炭素数2~22のアルケニル基、アリール基、アラール基、ヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、シクロヘキシル基、-CH₂CH₂CH₂OR₃ (式中R₃は-(BO)_nH、但し式中Bは炭素数1~4のアルキレン基、スチリル基、nは1~50の整数または非整数)、R₄は炭素数1~22のアルキル基、ベンジル基、シアノエチル基、フェネチル基、アルリル基、R₅O (M O) m M- (式中R₅は炭素数1~22のアルキル基、アルケニル基、炭素数1~22のアルキル基を有するアルキルアリール基、アリール基、Mは炭素数1~4のアルキレン基、フェネ

特開昭63-119490 (3)

チル基、 m は 1 ~ 100 の整数または非整数、
 A^{\oplus} は $R_7SO_3^{\oplus}$ (式中 R_7 は $HOCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-$ 、
 $CH_2=CH-$ 、 $HOCH_2CH_2CH_2-$ 、
 $CH_2=CH-$ 、、 R_8- (式中 R_8 は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を有するアルキルベンゼン、
 $HO-$ 、、炭素数 1 ~ 2

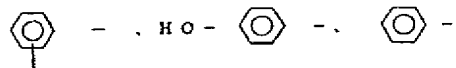
2 のアルコキシ基、



$(OH)_2$

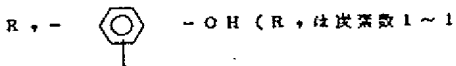
式中 R_9 は炭素数 1 ~ 13 のアルキル基) である]

で示されるオキシアルキル化第 4 ホスホニウム化合物を製造するに際して、



$(OH)_2$

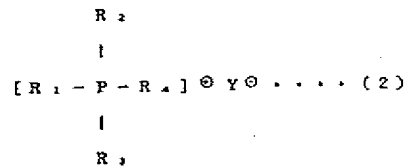
、もしくは



3 のアルキル基)、 M はアルカリ金属原子もしくはアルカリ土類金属原子である]

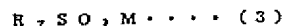
で示される化合物を、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐アルコール、メチルエチルケトン、ジメチルスルホオキシサイド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソ、酢酸エチル、およびシクロヘキサノールから選ばれた少なくとも 1 種以上の溶媒中で、一般式 (1) で示される第 4 ホスホニウム化合物の少量の存在下、もしくは不存在下で反応を行なうことを特徴とする一般式 (1) で示される第 4 ホスホニウム化合物の製造方


一般式、



[但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は一般式 (1) と同じ、 Y は Cl 、 Br 、 I 、 F から選択される] で示される第 4 ホスホニウム化合物と、

一般式、



[但し、式中 R_7 は $HOCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-CH_2-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $HOCH_2CH_2CH_2-$ 、
 $CH_2=CH-$ ]

、 R_8- (R_8 は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を有するアルキルベンゼン、炭素数 1 ~ 22 のアルコキシ基)

法を提供するものである。

本発明における反応条件としては、一般的に反応溶媒の種類によっても異なるが、30℃ ~ 100℃ の温度で 3 ~ 24 時間攪拌反応した後、生成するアルカリ金属ハライドもしくはアルカリ土類ハライドを除去した後、溶液を濃縮することにより一般式 (1) で示される化合物を得ることができる。

なお、本発明の反応の際、反応生成物の 10 重量% 以下の量の一般式 (1) の化合物を添加して反応を行なうことも可能である。

本発明において、使用する一般式 (2) で示される化合物は、例えば、テトラ- n -ブチルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、トリ- n -ブチルアリルホスホニウムブロマイド、トリ- n -ブチルベンジルホスホニウムクロライド、トリ- n -ブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリ- n -

オクチルエチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルブチルホスホニウムブロマイド、トリス-2-シアノエチルアリルホスホニウムクロライド、トリス-2-ヒドロキシプロピルラウリルホスホニウムブロマイド、ジシクロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアリルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、ラウリルブチルジ(ヒドロキシトリエトキシ)プロピルホスホニウムクロライド、ステアシルプロピルヒドロキシプロピルヒドロキシエチルホスホニウムアイオダイド、オクチルフェニルプロピルヒドロキシプロピルヒドロキシエチルホスホニウムブロマイド、プロピルジヒドロキシプロピルオレイルホスホニウムブロマイド等を挙げることができる。また、一般式(3)で示される化合物としては、例えば、ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム、フェノールスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸カリウム、アリルスルホン酸カリウム、ビニルスルホン酸カリウ

ム、オクチルフェノールスルホン酸カリウム、フェノールスルホン酸マグネシウム、レゾルシンスルホン酸カルシウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ラウリル硫酸エステルカリウム塩、クレゾールスルホン酸カリウム等を挙げることができる。本発明に使用する一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物の量的な関係は、一般式(2)の化合物1モルに対して、一般式(3)の化合物1~1.5モルが好ましい。また、一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物の合計量に対して10重量%以下の水分量を含むとしても、何等しつかえない。本発明に使用する溶媒は、一般式(2)の化合物、あるいは一般式(3)の化合物の両方、もしくは何れか一方を溶解するものであれば、使用することができる。

溶媒としては、炭素数1~6の直鎖、もしくは分岐アルコール、酢酸エチル、ジオキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノール、ジメ

チルスルホオキシド、ジメチルホルムアルデヒド等が使用できるが、溶媒の使用量は一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物の合計量と等量ないし10倍量が適当である。

前述の通り、反応時間は3~24時間で充分、反応が達成され、反応終了後、反応系から溶媒に溶解している反応生成物を濾別し、生成したアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属ハライドより分離し、溶媒を除去することにより、目的とする化合物を得ることができる。

さらに精製を必要とする場合は、反応生成物を炭素数1~6の直鎖または分岐アルコールに溶解した後、濾別し、濃縮するか、アセトンに溶解した後、濾別し、濃縮するか、冷却して結晶として析出させる方法により、目的とする化合物を得ることができる。

また、本発明の方法において、反応系内に相当する一般式(1)の化合物を一般式(2)および一般式(3)の化合物の合計量の10wt.%以下を添加するか、または一般式(2)の化合物に

おいて、クロライド、ブロマイドを使用する場合、一般式(2)の化合物の10wt.%以下の活性化アルカリを添加してもよい。又反応時着色防止のため少量の窒素ガスを通入してもよい。次に本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド33.9g、パラトルエンスルホン酸カリウム22g、イソブタノール200gを攪拌機、冷却コンデンサー付四ツロフラスコに入れ少量の窒素ガスを通入しつつ、40~50℃、6時間反応させた。そして生成した沈澱物を濾別後、沈澱物を30mlのイソブタノールで洗浄後、濾液を減圧濃縮する。その濃縮物をアセトン200mlに溶解して不溶解物を濾別し、アセトンを濃縮除去した。

濃縮物の収量40g〔計算値42.9g〕

テトラ-*n*-ブチルホスホニウムパラトルエンスルホン酸としての分析値

特開昭63-119490 (5)

Br: 0.05%
 SO₂ (結合): 7.40%
 [計算値 7.45]
 C: 64.13%
 [計算値 64.29]
 H: 10.05%
 [計算値 10.11]
 O: 10.98%
 [計算値 11.18]
 P: 7.10%
 [計算値 7.22]

実施例 2

トリ-n-オクチルエチルホスホニウムブロマイド 47.9g、フェノールスルホン酸カリウム 20.8g、イソプロパノール 200g、沃化カリ 3.5g を攪拌機、冷却コンデンサー付、四ツロフラスコに入れ少量の窒素ガスを通し、50℃、4時間反応する。生成する沈殿物を濾別後、沈殿物を 30ml のイソプロパノールで洗浄後、濾液

トリフェニルブチルホスホニウムクロライド 35.4、イセチオン酸ナトリウム 14.8g、イソプロパノール 100g、沃化ナトリウム 3g を攪拌機、冷却コンデンサー付四ツロフラスコに入れ 50℃にて 8時間反応した。1夜間放置後、沈殿物を濾別し、イソプロパノール 200g により沈殿物を洗浄して、イソプロパノール溶液を濃縮する。濃縮物をイソプロパノール 100g にて、加熱溶解し、冷却後、不溶解物を濾別して、濾液を濃縮した。

濃縮物の収量 41g

[計算値 44.4g]

トリフェニルブチルホスホニウムイセチオン酸としての分析値

Cl: 0.1%
 SO₂ (結合): 17.5%
 [計算値 18.0]
 C: 64.3%
 [計算値 64.8]
 H: 6.1%

を減圧濃縮し、イソプロパノールを留去する。濃縮物を再度イソプロパノールに溶解し、不溶解物を濾別し、イソプロパノール溶液からイソプロパノールを減圧留去する。

濃縮物の収量 52g [計算値 55.7g]

トリオクチルエチルホスホニウムフェノールスルホン酸としての分析値

Br: 0.01%
 SO₂: 14.0%
 [計算値 14.3]
 C: 68.1%
 [計算値 68.9]
 H: 10.5%
 [計算値 10.9]
 O: 8.0%
 [計算値 8.6]
 P: 5.3%
 [計算値 5.6]

実施例 3

[計算値 5.3]
 O: 10.5%
 [計算値 10.8]
 P: 7.0%
 [計算値 6.9]

実施例 4

5%含水クレーゾールスルホン酸カリウム 22.1g、トリスヒドロキシプロピルオレイルホスホニウムクロライド 48.0g、イソブタノール 200g を攪拌機、冷却コンデンサー付四ツロフラスコに入れ少量の窒素ガスを導入しつつ、40~50℃、6時間反応させた。そして、生成した沈殿物を濾別後、沈殿物を 30ml のイソブタノールで洗浄後、濾液を減圧濃縮する。その濃縮物をアセトン 200ml に溶解して不溶解物を濾別し、アセトンを濃縮留去した。

濃縮物の収量 60.5g

[計算値 61.7g]

分析値

Cl: 0.2%
 SO₂ (結合): 12.2%
 [計算値 13.0]
 C: 52.9%
 [計算値 64.2]
 H: 9.7%
 [計算値 9.9]
 O: 14.8%
 [計算値 15.6]
 P: 5.2%
 [計算値 5.0]

実施例5

トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウムブロ
 マイド50.8g、イセチオン酸ナトリウム1
 4.8g、メチルエチルケトン200g、トリ-
 n-ブチルヘキサデシルホスホニウムイセチオン
 酸5.5gを攪拌機、冷却コンデンサー付四ツロ
 フラスコに入れ80℃にて4時間反応させた。1
 夜間放置後、沈澱物を濾別し、メチルエチルケト

ン20gにより沈澱物を洗浄し、メチルエチルケ
 トン溶液を減圧濃縮した。

濃縮物の収量52.0g

[計算値55.3g]

トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウムイセ
 チオン酸としての分析値

Br: 0.1%

SO₂ (結合): 14.1%

[計算値14.5]

C: 64.7%

[計算値65.1]

H: 11.5%

[計算値11.8]

O: 11.3%

[計算値11.6]

P: 5.5%

[計算値5.6]

特許出願人 第一工業製薬株式会社